

ртутной порометрии, кислотные свойства - инфракрасной спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO.

Олигомеризацию децена-1 осуществляли в непрерывно вращающихся термостатированных автоклавах в присутствии 10-30% масс. катализатора, при 150-250°C в течение 3-5 ч. Продукты реакции олигомеризации децена-1 анализировали методом газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ^1H и ^{13}C - ЯМР спектроскопии.

Результаты. Установлено, что основными реакциями децена-1, протекающими на цеолитных катализаторах в изученных условиях, были изомеризация и олигомеризация. При температурах более 200 °C наблюдали деструкцию, как исходных олефинов, так и образовавшихся олигомеров.

Цеолит HY с микропористой структурой проявляет высокую активность в олигомеризации децена. Конверсия олефина достигает 80-95%, селективность образования олигомеров составляет 60 - 80%. Следует отметить, что в составе олигомеров ~90% приходится на долю димеров децена. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных α -олефинов.

Уменьшить пространственные ограничения, создаваемые микропористой кристаллической решеткой цеолита для объемных реагирующих молекул и продуктов реакции, можно, создавая в цеолитной структуре развитую систему мезопор. В качестве такого микромезопористого материала мы использовали цеолит H-Y-МММ, в пористой структуре которого, в процессе его синтеза формируются мезо- и макропоры. Удельная поверхность этого цеолита по данным ртутной порометрии, составляет 7 м²/г, а объем пор 0,5 см³/г. Объем мезо и макропор от общего объема пор составляет ~ 50 %. Транспортные поры, в основном, представлены порами с радиусом 50-100 нм и 100-1000 нм.

Использование в олигомеризации децена-1 цеолитного катализатора с микро-мезопористой структурой HY-МММ привело к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации $n = 2-5$) при сохранении высокой каталитической активности. Селективность образования олигомеров на цеолите HY-МММ составляет 70-85%. В составе олигомеров уменьшается количество димеров и возрастает содержание олигомеров с $n \geq 3$.

Литература

1. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника.- 2006.- 192 с
2. М.Л. Павлов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, И.Н. Павлова, А.Н. Хазипова. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ. Патент РФ № 2456238, опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Н. П. Бурлуцкий

Научный руководитель, доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Целесообразность применения синтеза Фишера-Тропша (СФТ) в промышленности России обусловлена, прежде всего, утилизацией попутных нефтяных газов месторождений, находящихся на удалении от газоперерабатывающих заводов. Сжигание попутного газа на факелах приводит к значительным выбросам углекислого газа в атмосферу и потерям ценного углеводородного сырья. Переработка углеводородных газов в синтетические жидкие углеводороды признана наиболее перспективным направлением, однако, изменяя условия процесса, можно получать как продукты для потребления на месте (смазочные масла и топлива), так и различное сырьё для нужд химической промышленности.

В данном исследовании рассматривается, влияние технологических параметров на состав продуктов синтеза. Объектом исследования является - железный катализатор, полученный методом электрического взрыва проводника в среде окиси углерода [1]. Данная технология позволяет, синтезировать ультрадисперсные частицы с большой удельной поверхностью и заданного фазового состава, что позволяет сформировать каталитически активные фазы на стадии электрического взрыва. Перед загрузкой в реактор катализатор необходимо подвергать гранулированию.

Используя результаты ранее проведённых исследований [2, 3], следующие условия синтеза были выбраны как оптимальные: соотношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, давление 1 МПа, температура 270–290 °C, расход синтез-газа 150–500 нмл/мин.

Продукты синтеза были исследованы методами газовой капиллярной хроматографии. Результаты анализов представлены на рисунках ниже.

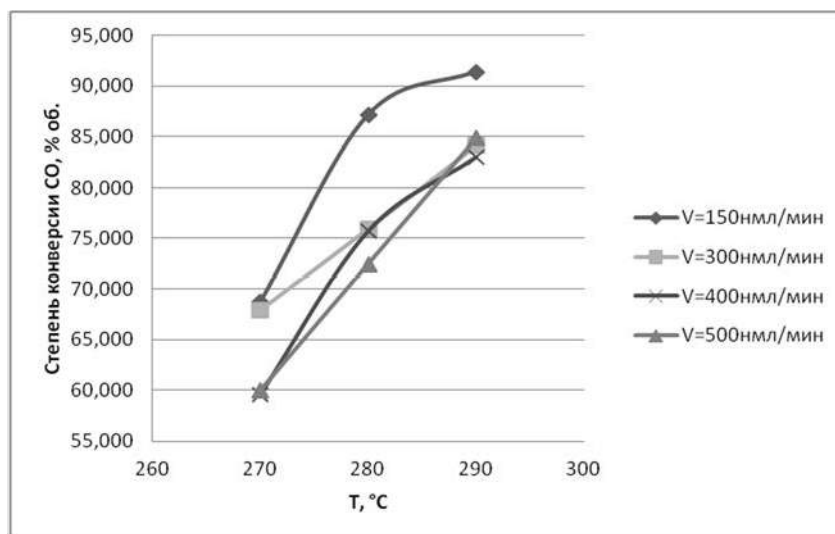


Рис. 1. Зависимость степени конверсии CO от температуры и расхода сырья

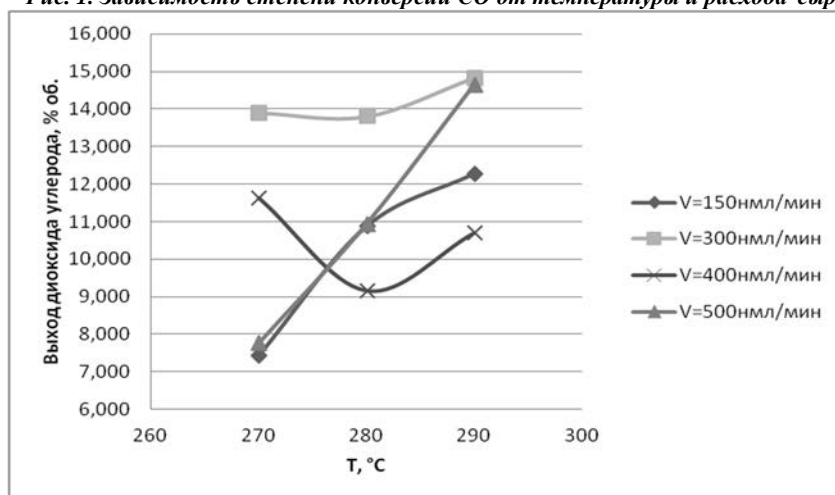


Рис. 2. Зависимость выхода CO₂ от температуры и расхода сырья

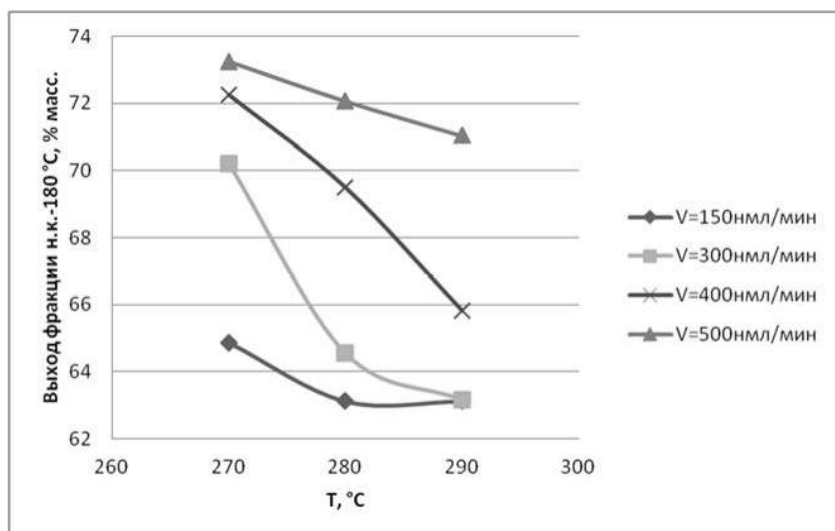


Рис. 3. Зависимость выхода бензиновой фракции от температуры и расхода сырья

Таблица 1

Зависимость группового состава жидких продуктов от температуры и расхода сырья

| Параметры процесса | | Выход группы веществ, % мол. | | | | |
|--------------------|-------|------------------------------|-------------|--------|---------|-----------|
| V, нмл/мин | T, °C | Парафины | Изопарафины | Нафты | Олефины | Ароматика |
| 150 | 270 | 20,724 | 17,812 | 29,542 | 8,544 | 23,378 |
| | 280 | 21,774 | 22,365 | 22,033 | 8,434 | 25,395 |
| | 290 | 21,774 | 22,365 | 22,033 | 8,434 | 25,395 |
| 300 | 270 | 18,605 | 15,422 | 30,108 | 11,881 | 23,985 |
| | 280 | 20,955 | 14,144 | 25,606 | 10,871 | 28,424 |
| | 290 | 21,964 | 13,911 | 23,545 | 10,661 | 29,920 |
| 400 | 270 | 16,618 | 15,714 | 29,357 | 14,899 | 23,412 |
| | 280 | 17,352 | 16,636 | 27,502 | 13,946 | 24,564 |
| | 290 | 17,577 | 18,927 | 26,282 | 11,706 | 25,509 |
| 500 | 270 | 13,143 | 16,314 | 29,818 | 18,638 | 22,087 |
| | 280 | 14,295 | 17,382 | 28,659 | 16,781 | 22,883 |
| | 290 | 15,295 | 18,480 | 26,180 | 15,767 | 24,277 |

Варьирование технологических параметров оказывает значительное влияние на состав продуктов, степень конверсии СО и образование побочных продуктов. Выходы парафинов и олефинов проявляют обратную зависимость от времени контакта сырья, нафты и ароматика – от температуры. Увеличение температуры приводит к снижению селективности к среднестиллятной фракции (усиливается метанирование и возрастает выход тяжёлых продуктов). Таким образом, можно добиваться увеличения выхода целевых фракций и снижения содержания побочных продуктов. Из всех групп углеводородов изопарафины показали наименьшую зависимость от изменения температуры и расхода сырья.

На данном катализаторе в основном образуются жидкие углеводороды C8-C15. Все полученные образцы жидкостей имеют октановое число по исследовательскому методу около 60 пунктов, так как катализатор не проявляет селективности к кислородсодержащим веществам, и в смесях достаточно большое количество парафинов и нафтов. Данные продукты пригодны к использованию после дополнительного обогащения.

Литература

1. Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. Выбор параметров электрического взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 7/2. – С. 164 – 169.
3. E. Popok, A. Levashova, N. Burlutskiy, D. Khudyakov, S. Zhuravkov. Ultradispersed electro-explosive iron powders as catalysts for synthesis of liquid hydrocarbons of CO and H₂ // Procedia Chemistry. – 2015 – Vol. 15 – P. 225 – 230.
4. E. V. Popok, A. I. Levashova, N. V. Chekantsev, M. V. Kirgina, K. V. Rafegerst. Ultradispersed Hydrocarbon Synthesis Catalyst from CO and H₂ Based on Electroexplosion of Iron Powder. // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10 – P. 20 – 24.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

К. А. Васючка

Научный руководитель, ассистент И. О. Долганова

Национальный исследовательский томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В России сырьем для производства синтетических моющих средств являются - смеси алкилбензосульфокислот (АБСК). Получение алкилбензосульфокислоты состоит из нескольких технологически связанных процессов: дегидрирования парафинов до моноолефинов, гидрирования диолефинов, алкилирования бензола олефинами, сульфирования линейных алкилбензолов (ЛАБ).

Значительный спрос на АБСК высокого качества требует повышенного контроля качества не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства.

Идея работы состоит в выявлении влияния различных технологических режимов на оптимизацию процесса сульфирования.

Для проведения данного исследования был выбран метод математического моделирования, который учитывает большое количество управляющих параметров и позволяет оптимизировать работу всей системы в целом через повышение эффективности каждого из сопряженных процессов всех стадий производства.

Для выявления влияния различных технологических режимов на оптимизацию процесса сульфирования линейных алкилбензолов были взяты данные за 18.11.2014. На рисунке 1 показана зависимость влияния соотношения SO₃/ЛАБ на долю АБСК.